



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 4/28, 2/38, 136/04 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 97/46593 (43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00973</p> <p>(22) Date de dépôt international: 3 juin 1997 (03.06.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/06875 4 juin 1996 (04.06.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOUTEVIN, Bernard [FR/FR]; 2, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR). CERF, Martine [FR/FR]; 31, allée Jacques Villon, F-27300 Bernay (FR). PRADEL, Jean-Laurent [FR/FR]; Rue Guillaume de la Tremblaye, F-27300 Bernay (FR).</p> <p>(74) Mandataire: NEEL, Henry; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |
| <p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING TELECHELIC 1,3-DIENE OLIGOMERS BY THE CONTROLLED FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 1,3-DIENES IN PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL</p> <p>(54) Titre: PROCÉDE DE PREPARATION D'OLIGOMERES DE 1,3-DIENE TELECHELIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE DE 1,3-DIENES EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention features a method for preparing telechelic 1,3-diene oligomers that consists in effecting the free radical polymerization of at least one 1,3-diene with a heat sensitive polymerization initiator such as hydrogen peroxide in the presence of a stable nitroxide radical. The invention also features as new products the said telechelic 1,3-diene oligomers and their use for obtaining di- or multi-blocks.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques qui consiste à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins un 1,3-diène avec un amorceur thermosensible tel que l'eau oxygénée en présence d'un radical nitroxyde stable. L'invention concerne également à titre de produits nouveaux lesdits oligomères de 1,3-diène téléchéliques et leur utilisation pour l'obtention de copolymères di- ou multiblocs.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brsil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

**PROCEDE DE PREPARATION D'OLIGOMERES DE 1,3-DIENE TELECHELIQUES PAR
POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE DE 1,3-DIENES EN PRESENCE D'UN
RADICAL LIBRE STABLE.**

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques par polymérisation radicalaire de 1,3-diènes en présence d'un radical libre stable.

L'invention concerne également à titre de produits nouveaux lesdits
10 oligomères de 1,3-diène téléchéliques et leur utilisation pour l'obtention de copolymères di- ou multiblocs.

Par oligomères de 1,3-diène téléchéliques on désigne selon la présente invention des oligomères porteurs à l'une de leurs extrémités (ou aux deux) de groupes fonctionnels, capables de réagir
15 avec d'autres molécules.

A titre d'exemple de tels groupes fonctionnels, on peut citer les fonctions hydroxyle (-OH), cyano (-CN), amine (-NH₂), carboxylique (-COOH).

Une méthode courante pour obtenir de tels oligomères est
20 d'effectuer la polymérisation radicalaire des 1,3-diènes en amorçant la polymérisation avec un amorceur radicalaire thermosensible tel que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou un composé azodinitrile.

La fonctionnalité est apportée ainsi par l'amorceur lui-même (H₂O₂) ou peut résulter d'une réaction ultérieure (réduction des fonctions
25 nitrile apportées par l'azodinitrile en fonctions -CH₂NH₂).

Ainsi, les oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques sont obtenus industriellement par polymérisation radicalaire du butadiène amorcée par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcoolique (US 3,392,118 - US 3,427,366).

30 Cette façon d'opérer conduit à des oligomères ayant une polymolécularité et une fonctionnalité moyenne élevées.

En formulation polyuréthane, de tels produits conduisent à des matériaux plus ou moins réticulés dû notamment à un excès de fonctions hydroxyle.

35 Les radicaux libres stables sont des composés qui ont été largement utilisés dans le cas de la polymérisation radicalaire pour l'étude des premières étapes d'addition. C'est-à-dire qu'ils ont permis de mieux connaître l'étape d'amorçage : $I^\bullet + M \rightarrow IM^\bullet$

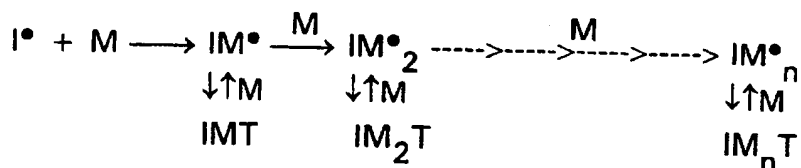
où I est le radical issu de l'amorceur et M le monomère, en bloquant immédiatement la croissance des radicaux IM^\bullet .

La littérature signale de nombreux exemples de telles études avec les monomères tels les (meth)acrylates et le styrène (E.Rizzardo et al. Aust.J.Chem., vol. 35, pp 2013-2024, 1982) ou les monomères vinyliques (G.Moad et al. Polymer Bulletin, vol. 6, pp 589-593, 1982).

A titre d'illustration de tels composés on peut citer le 2,2-diphenylpicrylhydrazyle (DPPH) et tout particulièrement les nitroxydes.

Les nitroxydes ont été également utilisés en polymérisation radicalaire pour mieux contrôler l'étape de propagation et pour limiter les réactions de terminaisons classiques.

Le mécanisme ci-après est couramment proposé :



où I est le radical issu de l'amorceur, M le monomère et T le nitroxyde.

Selon l'équilibre espèces actives-espèces piégées, le temps de polymérisation peut être considérablement allongé. Cet équilibre est déplacé par la nature de T, le solvant et la température. Néanmoins, pour limiter les réactions de terminaison, la concentration en espèces actives doit rester faible.

La polymérisation radicalaire en présence de nitroxyde a été très étudiée notamment pour la polymérisation du styrène.

Ainsi, dans la demande de brevet internationale WO 94/11412, on décrit un procédé de polymérisation radicalaire du styrène, notamment en présence d'un radical libre stable et de peroxyde de benzoyle, comme amorceur de polymérisation.

Les polystyrènes obtenus ont une polymolécularité étroite (1,1 à 2) et des masses moléculaires élevées (100 000 environ).

Les références suivantes concernent également la polymérisation radicalaire de monomères tels que les polyoléfines (US 5,449,724), les (méth)acrylates d'alkyle (US 5,412,047) en présence d'un nitroxyde.

On a maintenant trouvé un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques par polymérisation radicalaire contrôlée, ledit procédé consistant à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins un 1,3-diène, en milieu dispersé, avec un amorceur 5 thermosensible tel que l'eau oxygénée ou un azodinitrile ; ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un radical libre stable.

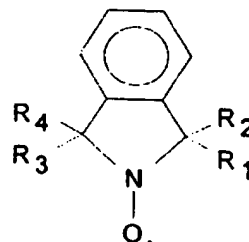
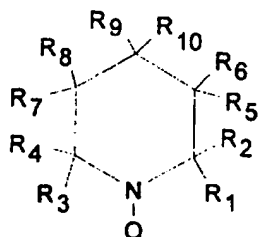
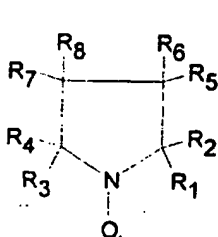
A titre d'illustration de 1,3-diènes utilisables selon la présente invention on peut citer, le 1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl1,3-butadiène, l'isoprène, le 2-chloro1,3-butadiène. La présente invention concerne tout particulièrement la polymérisation radicalaire du 1,3-butadiène.

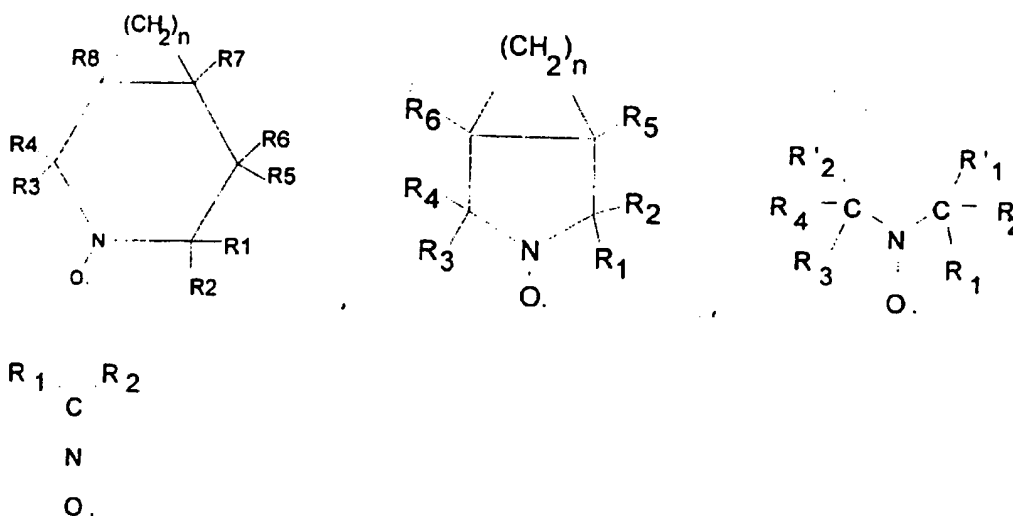
A titre d'illustration d'azodinitriles utilisables selon la présente invention comme amorceur de polymérisation, on peut citer :

- 15 - le 2,2'-azobisisobutyronitrile,
- le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile),
- le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile),
- le 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile).

De préférence on utilisera le 2,2'-azobisisobutyronitrile désigné ci-après par AIBN.

A titre d'illustration de radicaux libres stables utilisables selon la présente invention, on peut citer les radicaux nitroxydes stables, qui comprennent le groupement $=N-O^{\bullet}$. Selon la présente invention, le radical nitroxyde stable est choisi parmi les composés représentés 25 par les formules suivantes :





dans lesquelles R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, identiques ou différents, 5
 5 représentent un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome, un
 groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou
 insaturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10 tel qu'un
 radical alkyle, cycloalkyle ou phényle, ou un groupement ester -
 COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphate
 10 -P(O)(OR)₂ dans lesquelles R est un radical aliphatique saturé ayant
 un nombre de carbone allant de 1 à 3 ; et dans lesquelles R5, R6,
 R7, R8, R9 et R10, identiques ou différents, peuvent avoir la même
 signification que R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 ou bien représentent un
 atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle -OH ou un
 15 groupement acide tel que -COOH, -P(O)(OH)₂ ou -SO₃H.

A titre d'illustration de tels nitroxydes on peut citer :

- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
- le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
- 20 - le N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 25 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- le N-(-1-phényl-2-méthylpropyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde

On utilisera de préférence le TEMPO.

Selon un mode préféré de l'invention, on effectue la polymérisation en milieu dispersé en mélangeant l'amorceur et le radical libre stable dans un solvant puis on introduit dans le milieu réactionnel ayant été préalablement purgé et/ou dégazé le 1,3-diène.

- 5 La réaction est menée sous des pressions allant de 5 bars à 50 bars et, de préférence, comprises entre 10 bars et 30 bars.

Après l'introduction du 1,3-diène, on porte le milieu réactionnel à une température comprise entre 100°C et 150°C et, de préférence, comprise entre 110°C et 135°C ; pendant une durée qui est au
10 moins égale à 1 heure et, de préférence comprise entre 1h30min et 6 heures.

Selon la présente invention, on utilise des quantités molaires d'amorceur comprises entre 0,1 % et 10 % et, de préférence comprises entre 0,2 % et 4 % par rapport au 1,3-diène mis en
15 oeuvre.

Selon la présente invention, on utilise des quantités molaires de radical libre stable telles que le rapport molaire radical libre stable/amorceur est compris entre 0,05 et 5 et, de préférence compris entre 0,1 et 2,5.

- 20 A titre d'illustration de solvants utilisables selon la présente invention, on peut citer les alcanes ; les solvants aromatiques tel que le benzène, le toluène ; les alcools tels que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le cyclohexanol ; les cétones tels que l'acétone, la méthyléthylcétone ; les éthers tel que le dioxanne ; les glycols et
25 éthers de glycol tels que le diméthylether de l'éthylène glycol (glyme) ou un mélange d'au moins deux des composés précités.

Dans le cas où l'amorceur est l'eau oxygénée, qui se trouve être généralement en solution aqueuse, on préfère utiliser comme solvant des alcools tels que l'isopropanol ou des cétones tels que la
30 méthyléthylcétone.

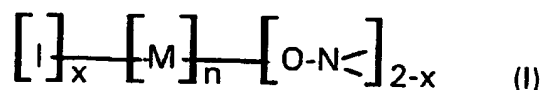
Dans le cas où l'amorceur est un azodinitrile, on préfère utiliser des solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène.

Selon les conditions de polymérisation, et en particulier la durée, la température, les quantités des réactifs notamment d'amorceur et de
35 radical libre stable on peut obtenir des masses moléculaires moyennes en nombre \overline{M}_n différentes et des taux de conversion différents.

Ainsi, pour des concentrations molaires données d'amorceur et de radical libre stable, la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n et le rendement augmentent lorsque la température augmente pour un temps de polymérisation fixé. La fonctionnalité en radical libre stable

est voisine de 1.

Selon la présente invention, les oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus présentent la formule générale suivante :



10

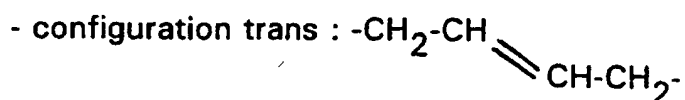
dans laquelle x est compris entre 1 et 2 et n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH dans le cas où l'amorceur est H_2O_2 ,

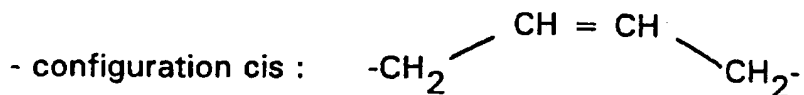
15 soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN, dans le cas où l'amorceur est un azodinitrile. Ainsi, dans le cas où cet amorceur est l'AIBN, $I = NC-C(CH_3)_2-$.

M représente un reste divalent de 1,3-diène. Ainsi, dans le cas du butadiène, du fait que les 1,3-diènes peuvent se polymériser en 1,4 et en 1,2, on aura les configurations, cis et trans dans le cas de la

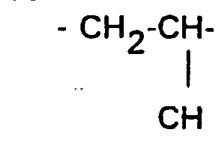
20 polymérisation en 1,4 :



25



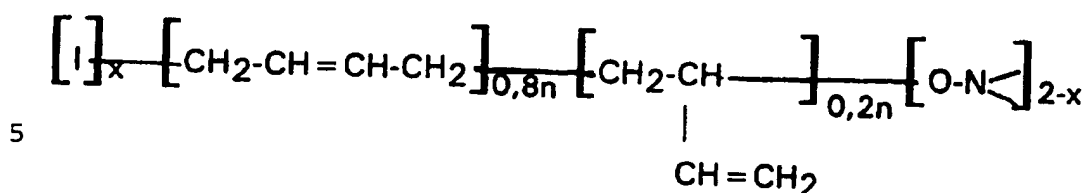
et la formation de double liaisons de type vinylique pendante, dans le cas de la polymérisation 1,2 :



On a une distribution statistique des trois structures avec un

35 pourcentage molaire de doubles liaisons de type vinylique voisin de 20 %.

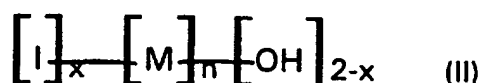
Ainsi, avec le butadiène, la formule générale (I) des oligomères est la suivante :



Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir des oligomères de 1,3-diène téléchéliques ayant des masses molaires moyennes en nombre \overline{Mn} au plus égales à 30 000 et, de préférence, comprise entre 500 et 10 000. La polymolécularité $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ est inférieure à 2 et, de préférence comprise entre 1,1 et 1,9.

Cette polymolécularité est inférieure à celle obtenue, toutes choses égales par ailleurs avec une polymérisation en absence de radical libre stable.

Selon la présente invention, les oligomères de 1,3-diène téléchéliques de structure (I) peuvent être réduits notamment par un système zinc/acide acétique, méthode classique utilisée pour la réduction des alkoxyamines $\text{R-O-N} <$. De cette façon, on obtient d'une manière quasi quantitative des oligomères de 1,3-diène difonctionnels téléchéliques de formule générale :



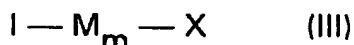
L'amine $\text{H-N} <$ obtenue peut être réoxydée en nitroxyde et ainsi peut être à nouveau utilisée comme radical libre stable.

Cependant, cette façon d'opérer présente quelques inconvénients tels que notamment des risques d'acétolyse. Elle comporte également une opération coûteuse qui est la régénération du nitroxyde.

On a maintenant trouvé qu'il était possible de soumettre l'oligomère de 1,3-diène téléchélique de formule (I) à un traitement thermique. On porte ledit oligomère de formule (I) tel quel, ou bien encore en solution dans un solvant inerte, à une température au moins égale à 150°C et, de préférence comprise entre 160°C et 180°C pendant

une durée qui peut aller de 4 heures à 24 heures sous pression réduite.

On libère le nitroxyde de façon quantitative avec une pureté supérieure à 80 % et on obtient un oligomère de 1,3-diène
5 téléchélique de formule :



dans laquelle I est le résidu de l'amorceur (-OH, par exemple, dans le cas où l'amorceur est l'eau oxygénée), X un résidu de l'amorceur ou d'une réaction de dismutation ; m représente le nouveau degré de
10 polymérisation moyen en nombre et est compris entre 1 et 1000.

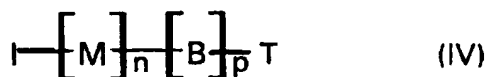
Les oligomères de formule (III) présentent généralement des masses moléculaires moyennes en nombre \overline{Mn} supérieures aux oligomères de formule (II) obtenus par réduction des alkoxyamines. Ils présentent également une polymolécularité supérieure.

15 Le nitroxyde peut être aisément récupéré notamment par sublimation ou distillation dans le cas où le traitement thermique est effectué sans solvant ou bien encore par extraction à l'aide d'un solvant sélectif lorsque l'on effectue le traitement thermique en milieu solvant.

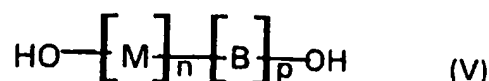
20 Les oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I) peuvent être avantageusement utilisés pour la préparation de copolymères di-ou multiblocs.

En effet, la polymérisation radicalaire du 1,3-diène en présence d'un radical libre stable mène à un bloc terminé alkoxyamine jouant le rôle
25 de macroamorceur.

On peut mélanger un bloc de formule (I) avec un monomère polymérisable B tel que le styrène, l'αméthylstyrène, le parachlorométhylstyrène, le vinyltoluène ou un 1,3-diène différent et effectuer la polymérisation dudit monomère en présence de l'oligomère de
30 formule (I) et obtenir un copolymère bloc de formule :



Dans l'éventualité où l'amorceur est H_2O_2 , I est égal à -OH et si l'on
35 réalise la réduction de l'alkoxyamine par le couple Zn/acide acétique, on aura un copolymère dibloc MB téléchélique de formule :



La réalisation de tels copolymères blocs s'effectue de préférence en masse, par chauffage de l'oligomère de formule (I) avec le monomère polymérisable B à une température au moins égale à 100°C et de préférence comprise entre 110°C et 150°C, de préférence sous atmosphère inerte.

On peut opérer à pression atmosphérique ou sous pression.

Les paramètres de la polymérisation tels que la concentration en bloc d'oligomère de formule (I), la température et le temps de polymérisation permettent de régler la longueur du bloc B et du degré de polymérisation p.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention :

➤ L'indice de polymolécularité I_p est le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w sur la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n qui ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (CPG). L'étalon est le polystyrène ramené en équivalent polybutadiène.

➤ L'indice d'hydroxyle I_{OH} , exprimé en meq/g, a été déterminé par acétylation par l'anhydride acétique en milieu pyridinique.

➤ Les produits ont été identifiés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) sur un appareil BRUCKER® AC

La fréquence pour le proton est égal à 250 MHz

CDCl_3 a été utilisé comme solvant.

25 EXEMPLE 1

Dans un réacteur en inox de 300 ml muni d'une agitation, d'un tube d'introduction, d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, de prises de température et de pression, on introduit :

9,07 g d'eau oxygénée à 30 %, soit 0,08 mole de H_2O_2 100 %, 30

1,88 g (soit 0,012 mole) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy (ci-après désigné par TEMPO) et 33,7 g (soit 0,56 mole) d'isopropanol.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

35 On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit 1 mole) de butadiène à -40° C.

Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu pendant 4 heures à cette température. Pendant ce temps, la pression passe de 26 bars à 19 bars. On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze. Le brut réactionnel est décanté en 24 heures. La phase organique la plus dense est récupérée puis évaporée sous pression réduite à 40° C dans un évaporateur rotatif puis sous une pression de 0,01 bar à environ 25° C. On obtient 27 g d'un oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytélchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

10 \overline{Mn} (CPG) = 1700

$I_p = 1,7$

$I_p = 1,7$

➤ RMN du 1H

$\delta = 1,15$ ppm (doublet) 12 H des CH_3 du TEMPO

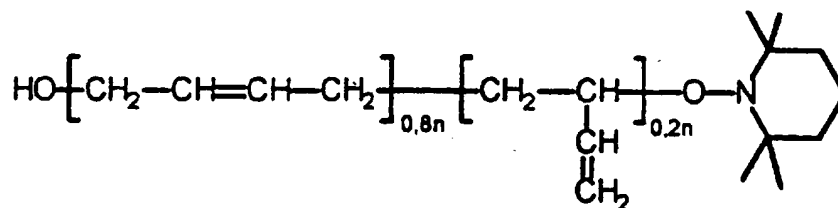
15 $\delta = 3,55$ à $4,32$ ppm (multiplet) $-CH_2O-$

$\delta = 4,8$ à $5,1$ ppm (multiplet) $-CH=CH_2$

$\delta = 5,25$ à $5,7$ ppm (massif) $-CH=CH-$ (cis et trans) et $-CH=CH_2$

L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :

20



25

dans laquelle $n = 30$.

$I_{OH} = 0,61$ meq/g ce qui correspond à une fonctionnalité moyenne en fonctions hydroxyle de 1,03 calculée à partir de \overline{Mn} obtenue par CPG.

30 EXEMPLE 2

Dans un tricol de 100 ml, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une agitation contenant 20 ml d'acide acétique, on introduit 5 g de l'oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytélchélique obtenu dans l'exemple 1.

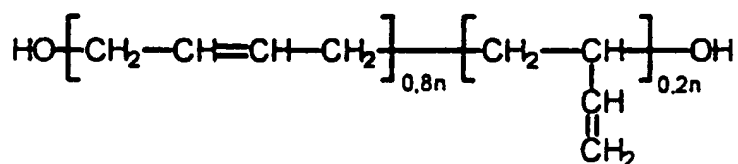
35 Le mélange est chauffé à 80° C, puis 1 g de zinc en poudre est introduit en une fois. Après 2 heures de réaction, le milieu est filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à poids constant. Le résidu est dissous dans de l'hexane, puis extrait par une solution

d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est séchée sur sulfate, puis évaporée sous pression réduite à 40° C en évaporateur rotatif.

On obtient 4,8 g d'un oligomère de 1,3-butadiène 5 dihydroxytélechélique.

L'analyse par RMN du proton indique la disparition du cycle pipéridinyle et l'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :

10



15

dans laquelle $n = 30$.

$\overline{I_{\text{OH}}} = 1,18 \text{ meq/g}$

$\overline{M_n} \text{ (CPG)} = 1700$.

$I_p = 1,7$.

20 La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de $\overline{M_n}$ (CPG) est égale à 2.

EXEMPLE 3 (NON CONFORME A L'INVENTION)

On opère comme dans l'exemple 1 mais en absence de TEMPO.

Dans le réacteur utilisé dans l'exemple 1, on introduit

25 - 9,07 g d'eau oxygénée à 30 %, soit 0,08 mole de H_2O_2 100 % et
- 33,7 g (soit 0,56 mole) d'isopropanol.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40° C.

30 Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu 1h30 min à cette température.

Pendant ce temps, la pression passe de 26 bars à 16 bars.

On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze. Le brut réactionnel est décanté en 24 heures. La phase

35 organique la plus dense est récupérée puis évaporée sous pression réduite à 40° C dans un évaporateur rotatif puis sous une pression de 0,01 bar à envrion 25° C.

On obtient 35 g d'un oligomère de 1,3-butadiène dihydroxy-télchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$$\overline{M_n} \text{ (CPG)} = 2800$$

$$5 \text{ } I_p = 2,8$$

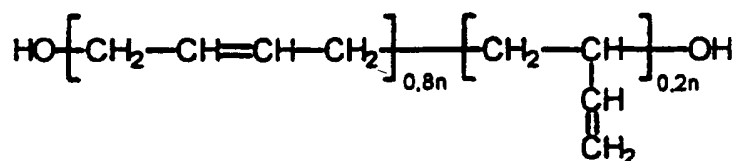
> RMN du ^1H

$$\delta = 3,55 \text{ à } 4,2 \text{ ppm (multiplets) } -\text{CH}_2\text{O}-$$

$$\delta = 4,8 \text{ à } 5,1 \text{ ppm (multiplet) } -\text{CH}=\text{CH}_2$$

$$\delta = 5,25 \text{ à } 5,7 \text{ ppm (massif) } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ (cis et trans) et } -\text{CH}=\text{CH}_2.$$

10 L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :



15

dans laquelle $n = 52$

$$I_{\text{OH}} = 0,84 \text{ meq/g}$$

La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de $\overline{M_n}$ (CPG) est égale à 2,35.

20 EXEMPLE 4

> Récupération du TEMPO selon la présente invention.

On traite 250 g de l'oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytélchélique préparé selon l'exemple 1 et présentant des caractéristiques physicochimiques identiques, à 25 165° C sous une pression réduite de 5 mbar dans un évaporateur à couche mince pendant 5 heures.

Le produit récupéré de manière quasi quantitative présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$$\overline{M_n} \text{ (CPG)} = 2200$$

$$30 \text{ } I_p = 3,4$$

$$I_{\text{OH}} = 0,59$$

L'analyse RMN du ^1H montre la disparition totale du cycle pipéridinyle.

La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de $\overline{M_n}$ (CPG) est égale à 1,29.

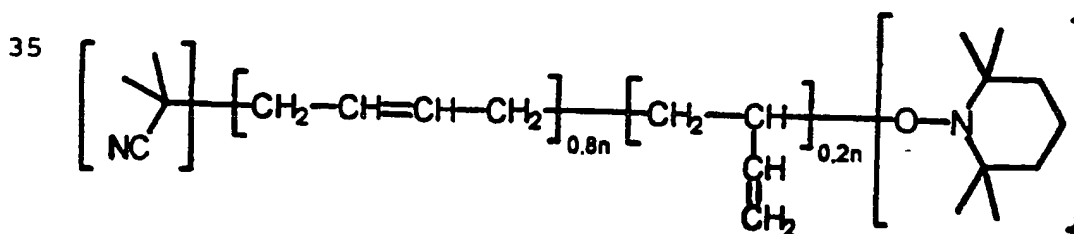
Le TEMPO est récupéré en totalité en tête de l'évaporateur avec une pureté d'environ 80 % contrôlée par chromatographie liquide sur colonne KROMASIL C18.

EXEMPLE 5

- 5 Dans le réacteur utilisé dans l'exemple 1, on introduit :
 - 1,64 g (soit 0,01 mole) d'azobisisobutyronitrile (désigné ci après par AIBN),
 - 2,93 g (soit 0,019 mole) de TEMPO et
 - 43,7 g (soit 0,56 mole) de benzène.
- 10 Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes. On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40° C. Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu 4 heures à cette température.
- 15 La pression reste constante à 27 bars durant cette période. On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze. Le brut réactionnel est évaporé sous pression réduite à 40° C dans un évaporateur rotatif, puis sous une pression réduite de 0,01 bar à 20 environ 25° C. On obtient 13,5 g d'un oligomère de 1,3-butadiène cyano,2,2,6,6-tetraméthylpipéridinyloxytéléchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

\overline{Mn} (CPG) = 850
- 25 $I_p = 1,3$
 - > RMN du 1H
 - $\delta = 1,15$ ppm (doublet) 12H de CH_3 du TEMPO
 - $\delta = 1,30$ ppm (multiplet) 6H de CH_3 de l'AIBN
 - $\delta = 4,8$ à $5,1$ ppm (multiplet) - $CH = CH_2$
- 30 $\delta = 5,25$ à $5,7$ ppm (massif) - $CH = CH$ - (cis et trans) et - $CH = CH_2$.
 $\delta = 4,20$ à $4,30$ ppm (massif) terminaison aminoxyle.

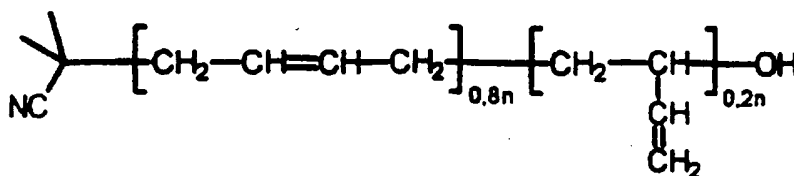
L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :



dans laquelle $n = 10$

EXEMPLE 6

- 5 Le produit de l'exemple 5 est soumis à une réduction par le zinc en milieu acide acétique selon les conditions opératoires de l'exemple 2. On obtient un oligomère de 1,3-butadiène cyanohydroxytéléchélique. L'analyse par RMN du proton indique la disparition du cycle pipéridinyle et l'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la
- 10 formule suivante :



15

EXEMPLE 7 (NON CONFORME A L'INVENTION)

On opère comme dans l'exemple 5, mais sans TEMPO.

Dans le réacteur on introduit

- 1,64 g (soit 0,01 mole) d'AIBN et
- 20 - 43,7 g de benzène.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40°C .

- Le milieu est chauffé à 130°C puis maintenu à cette température
- 25 pendant 1h30min.

La pression reste constante à 27 bars pendant cette période.

On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze.

- Le brut réactionnel est évaporé sous pression réduite à 40°C dans
- 30 un évaporateur rotatif, puis sous une pression réduite de 0,01 bar à environ 25°C .

On obtient 15 g d'un oligomère de 1,3-butadiène dicyanotéléchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

\overline{M}_n (CPG) = 1000

- 35 $I_p = 2,3$

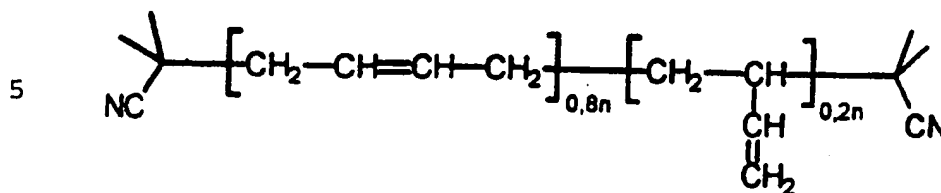
> RMN du ^1H

$\delta = 1,30$ ppm (doublet) 12H de CH_3 du AIBN

$\delta = 4,8 \text{ à } 5,1 \text{ ppm}$ (multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}_2$

$\delta = 5,25 \text{ à } 5,7 \text{ ppm}$ (massif) $-\text{CH} = \text{CH}$ (cis et trans) et $-\text{CH} = \text{CH}_2$

L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :



dans laquelle $n = 18$.

10 EXEMPLES 8 ET 9

On opère comme dans l'exemple 1 (même quantité de réactifs) mais selon des conditions opératoires différentes.

Ces conditions et résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1 ci-après :

15

| | Conditions Opératoires | | $\overline{M_n}$ | Rendement | Ip |
|-----------|------------------------|-------------------|------------------|-----------|-----|
| | Température (°C) | Durée (heures) | (CPG) | (%) | |
| Exemple 8 | 120 | 4 | 1650 | 25 | 1,7 |
| Exemple 9 | 110 | 4 | 1360 | 13 | 1,7 |

TABLEAU 1

EXEMPLE 10

➤ Utilisation de l'oligomère du 1,3-butadiène-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytélchélique obtenu dans l'exemple 1 pour la synthèse d'un copolymère dibloc butadiène styrène.

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une arrivée d'azote on introduit 10 g de l'oligomère obtenu dans l'exemple 1 puis 30 g de styrène.

On purge à l'azote.

25 Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu pendant 7h30min à cette température.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé dans 500 ml de méthanol.

Le produit précipité est lavé puis séché.

30 On obtient 17,5 g d'un produit qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$\overline{M_n}$ (CPG) = 4000

$I_p = 1,7$,

L'oligomère de départ a totalement disparu (analyse CPG)

> RMN 1H

L'analyse par RMN du 1H permet de calculer les proportions exactes en butadiène et styrène à partir des massifs à 6,9 ppm (protons des noyaux aromatiques du styrène) et à 5,4 ppm et 5 ppm (protons éthyléniques du bloc polybutadiène).

Les pourcentages massiques et molaires sont les suivants :

- pourcentage molaire de butadiène : 31,5 %.
- 10 - pourcentage massique de butadiène : 19,3 %.

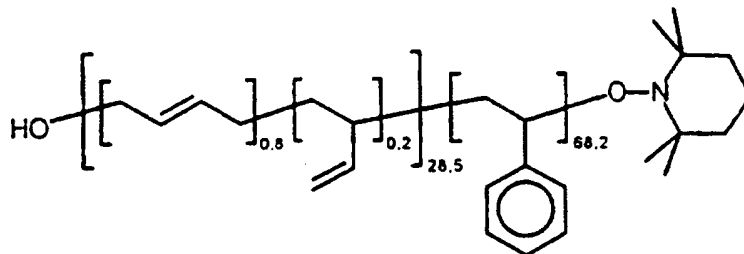
soit la composition du copolymère bloc :

$\overline{M_n}$ du bloc polybutadiène : 1700

$\overline{M_n}$ du bloc polystyrène : 7100.

Ce copolymère bloc peut être représenté par la formule ci-après :

15



20

Evaluation des propriétés mécaniques des polyuréthanes obtenus avec les oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques obtenus selon les exemples 2 et 4.

Nous avons réalisé des polyuréthanes à partir des produits suivants :

25

- PB2 : oligomère de 1,3-butadiène dihydroxytéléchélique de l'exemple 2
- PB4 : oligomère de 1,3-butadiène dihydroxytéléchélique de l'exemple 4

30

- Poly Bd® R45HT et Poly Bd® R20TLM : oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques commercialisés par la société ELF ATOCHEM S.A.

Ces 4 oligomères ont été polycondensés avec le méthylène

35 diisocyanate (ci-après désigné par MDI) en utilisant un rapport molaire de fonctions -NCO sur fonctions -OH égal à 1,05.

Les caractéristiques des différents oligomères de départ ainsi que les quantités de MDI utilisés pour chaque essai sont reportés dans le tableau 2.

Dans ce tableau :

- 5 - \overline{Mn} est la masse moyenne en nombre déterminée par CPG
- $I_p = \overline{Mw} / \overline{Mn}$
- I_{OH} est l'indice d'hydroxyle exprimée en meq/g déterminée par acétylation.
- masse de MDI (en g) calculée pour 50 g d'oligomère mis en
- 10 oeuvre :

| OLIGOMERE | \overline{Mn} | I_p | $I(OH)$ (meq/g) | Masse de MDI (g) |
|-----------|-----------------|-------|--------------------|---------------------|
| R45HT | 2 800 | 2,9 | 0,84 | 6,02 |
| R20LM | 1 220 | 3 | 1,69 | 11,6 |
| PB2 | 1 700 | 1,7 | 1,18 | 8,24 |
| PB4 | 2 200 | 3,4 | 0,59 | 4,38 |

TABLEAU 2

Synthèse des polyuréthanes

Dans un réacteur en verre muni d'une agitation mécanique, d'un thermocouple et d'une prise de vide, on charge 50 g d'oligomère de

15 1,3-diène dihydroxytéléchélique.

L'oligomère est dégazé à 80°C sous une pression réduite égale à 10 mbar pendant 1 heure. Puis il est ramené à 50°C.

On charge ensuite en une fois la masse de MDI nécessaire telle que mentionné dans le tableau 2.

20 Le MDI a été préalablement chauffé à 50°C environ, de même que le récipient qui sert à la pesée (le point de fusion du MDI se situant vers 45°C). On agite le milieu réactionnel sous pression réduite pendant 4 à 5 minutes, de façon à obtenir un mélange homogène exempt de bulles.

25 Le réacteur est ouvert et le mélange est coulé dans un moule en inox, de dimensions 100 x 100 x 2 mm préalablement enduit d'un agent de démoulage.

Le produit est abandonné 24 heures à température ambiante, puis traité 24 heures à 80°C en étuve ventilée puis 48 heures à

30 température ambiante avant d'effectuer le découpage d'altères normalisées à l'emporte-pièce, sur lesquelles nous avons mesuré

l'allongement à la rupture ε (exprimé en %) et la contrainte à la rupture σ (exprimé en MPa) selon la norme ISO 527 : 1993 type 1BA (cellule de mesure de 1 kN et vitesse de traction égale à 5 mm/mn).

- 5 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.
Dans ce tableau 3, nous avons également reporté le taux d'insoluble TI exprimé en %.

Ce taux d'insoluble a été obtenu selon le protocole opératoire suivant :

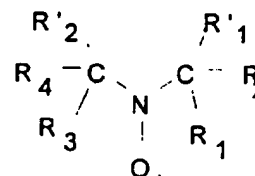
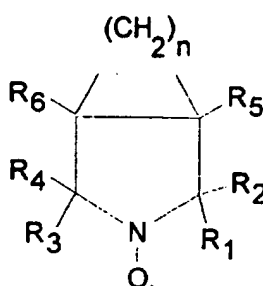
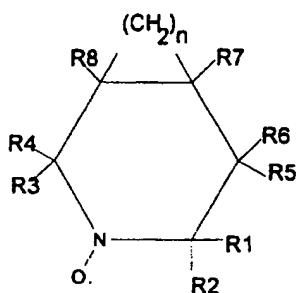
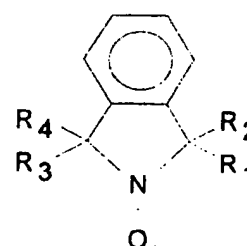
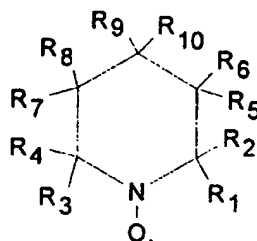
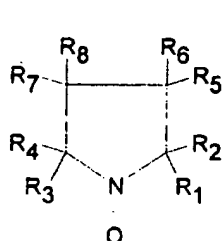
- 10 On pèse dans un ballon environ 1 g de polyuréthane prélevé dans une plaque, synthétisée comme décrit précédemment, et 100 ml de DMF. Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures.
On filtre la solution ainsi obtenue, la partie insoluble de polyuréthane est placée dans une étuve à vide pendant 6 heures à 80°C.
- 15 Le résidu insoluble séché est ensuite pesé pour déterminer le taux d'insoluble par division par la masse de polyuréthane initialement introduit.

| POLYURETHANE | PROPRIETES MECANIQUES | | TI |
|----------------------|------------------------------|----------------|-----------|
| OBTENU AVEC : | ε (%) | σ (MPa) | (%) |
| R 45 HT | 120 \pm 20 | 0,97 \pm 0,1 | 80 |
| R 20 LM | 138 \pm 24 | 0,96 \pm 0,1 | 85 |
| PB - 2 | 195 \pm 21 | 0,86 \pm 0,1 | 55 |
| PB - 4 | 192 \pm 23 | 0,89 \pm 0,1 | 62 |

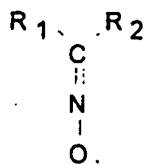
TABLEAU 3

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques
 5 par polymérisation radicalaire contrôlée, ledit procédé consistant à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins 1,3-diène, en milieu dispersé avec un amorceur thermosensible tel que l'eau oxygénée ou un azodinitrile, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un radical libre stable.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical libre stable est un radical nitroxyde stable qui comprend le groupement $=N-O^{\bullet}$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le radical nitroxyde stable est choisi parmi les composés
 15 représentés par les formules suivantes :



20

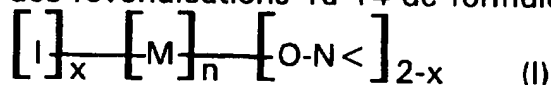


dans lesquelles, R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, identiques ou
 différents, représentent un atome d'halogène tel que le chlore
 25 ou le brome, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou

- cyclique, saturé ou insaturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10 tel qu'un radical alkyle, cycloalkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphate -P(O)(OR)₂ dans lesquelles R est un radical aliphatique saturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 3 ; et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, identiques ou différents, peuvent avoir la même signification que R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 ou bien représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle- OH ou un groupement acide tel que -COOH, -P(O)(OH)₂ ou -SO₃H.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que les radicaux nitroxydes stables sont :
- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
 - le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
 - le N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - le N-(-1-phényl2-méthylpropyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le radical nitroxyde stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO).
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'azodinitrile est le 2,2'azobisisobutyronitrile (AIBN).
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en milieu dispersé en mélangeant l'amorceur et le radical libre stable dans un solvant, puis en introduisant le 1,3-diène puis le milieu réactionnel ainsi obtenu

est porté à une température comprise entre 100°C et 150°C et, de préférence comprise entre 110°C et 135°C.

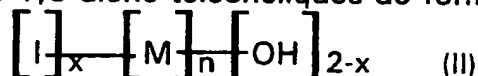
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on opère sous des pressions allant de 5 bars à 50 bars et, de préférence comprises entre 10 bars et 30 bars.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température est maintenue pendant une durée au moins égale à 1 heure et, de préférence, comprise entre 1h30min et 6 heures.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 8, caractérisé en ce que l'on utilise des quantités molaires d'amorceur comprises entre 0,1 % et 10 % et, de préférence, comprises entre 0,2 % et 4 % par rapport au 1,3-diène mis en oeuvre.
12. Procédé selon l'une des revendications 1, 8 ou 11, caractérisée en ce que l'on utilise des quantités molaires de radical libre stable telles que le rapport molaire radical libre stable/amorceur est compris entre 0,05 et 5 et, de préférence compris entre 0,1 et 2,5.
13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'amorceur est l'eau oxygénée, le radical libre stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 1,3-diène est le butadiène et le solvant est l'isopropanol.
14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'amorceur est l'azo-bisisobutyronitrile, le radical libre stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 1,3-diène est le butadiène et le solvant est le toluène.
15. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 de formule :



dans laquelle x est compris entre 1 et 2, n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN, M représente un reste divalent de 1,3-diène, >N-O- représente un reste alkoxyamine provenant d'un radical nitroxyde stable.

16. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule



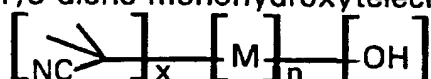
dans laquelle x est compris entre 1 et 2,

n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN,

- 5 M représente un reste divalent de 1,3-diène, obtenus par réduction par le zinc en milieu acétique des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I)

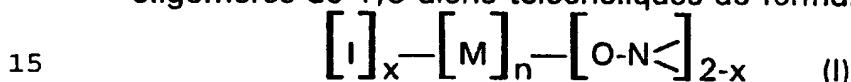
17. Oligomères de 1,3-diène monohydroxytéléchéliques de fomule



10

dans laquelle M représente le butadiène comprenant au plus 20 %molaire de double liaisons de type vinylique pendante.

18. Procédé de récupération du radical nitroxyde stable des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule



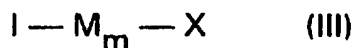
15

dans laquelle x est compris entre 1 et 2, n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN,

- 20 M représente un reste divalent de 1,3-diène, >N-O- représente un reste alkoxyamine provenant d'un radical nitroxyde stable, caractérisé en ce que l'on chauffe ledit oligomère de formule (I) à une température au moins égale à 150°C et, de préférence comprise entre 160°C et 180°C, sous pression réduite.

- 25 19. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus selon la revendication 18 de formule



dans laquelle I est le résidu de l'amorceur, X le résidu de l'amorceur ou d'une réaction de dismutation, m un nombre compris entre 1 et 1000.

30

20. Utilisation des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I) pour la préparation de copolymères di-ou multiblocs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/FR 97/00973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/28 C08F2/38 C08F136/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 94 11412 A (XEROX CORP) 26 May 1994 cited in the application see claims 1,10-12,17 --- | 1-7,11, 12 |
| X | DE 19 44 233 A (BP CHEMICALS LTD) 9 April 1970 see examples 3,4 ----- | 1 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1997

Date of mailing of the international search report

20.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 97/00973

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9411412 A | 26-05-94 | US 5322912 A | 21-06-94 |
| | | AU 5295593 A | 08-06-94 |
| | | BR 9305751 A | 28-01-97 |
| | | CA 2126670 A | 26-05-94 |
| | | CN 1087349 A | 01-06-94 |
| | | EP 0621878 A | 02-11-94 |
| | | JP 6199916 A | 19-07-94 |
| | | US 5401804 A | 28-03-95 |
| | | US 5549998 A | 27-08-96 |
| ----- | | | |
| DE 1944233 A | 09-04-70 | FR 2017512 A | 22-05-70 |
| | | GB 1218456 A | 06-01-71 |
| ----- | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. .internationale No
PCT/FR 97/00973

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F4/28 C08F2/38 C08F136/04 | | |
|---|---|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | WO 94 11412 A (XEROX CORP) 26 Mai 1994 cité dans la demande voir revendications 1,10-12,17 --- | 1-7,11, 12 |
| X | DE 19 44 233 A (BP CHEMICALS LTD) 9 Avril 1970 voir exemples 3,4 ----- | 1 |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 31 Juillet 1997 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20.08.97 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Van Humbeeck, F |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. internationale No

PCT/FR 97/00973

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9411412 A | 26-05-94 | US 5322912 A | 21-06-94 |
| | | AU 5295593 A | 08-06-94 |
| | | BR 9305751 A | 28-01-97 |
| | | CA 2126670 A | 26-05-94 |
| | | CN 1087349 A | 01-06-94 |
| | | EP 0621878 A | 02-11-94 |
| | | JP 6199916 A | 19-07-94 |
| | | US 5401804 A | 28-03-95 |
| | | US 5549998 A | 27-08-96 |
| | | | |
| DE 1944233 A | 09-04-70 | FR 2017512 A | 22-05-70 |
| | | GB 1218456 A | 06-01-71 |